

機関番号：17401

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2007～2010

課題番号：19205025

研究課題名（和文） 層状ナノ電池の開発

研究課題名（英文） Fabrication of Layered Nano-cell

研究代表者

松本 泰道 (MATSUMOTO YASUMICHI)

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：80114172

研究成果の概要（和文）：

電気化学的に活性なナノシートを合成し、それ自身または層間に活性な化学種を電気化学反応させるナノ電池形成を目的とした。まず新規な酸化グラフェン、水酸化ニッケル、酸化亜鉛などのナノシートの合成に成功した。次にこれらの電気化学特性を評価した。いくつかの電気化学活性層状体を得た。最終的にこれらを組み合わせてナノ電池を構成した。その電池の基本的特性までは評価できたが再現性は得られなかった。

研究成果の概要（英文）：

The aim of this project is that nano-cell consisted of some new nanosheets and/or layered materials with electrochemical activity is fabricated. At first, some new nanosheets such as graphene oxide, nickel hydroxide, and zinc oxide were synthesized. The electrochemical behavior of these nanosheets were measured. Finally, a nano-cell consisted of these materials was fabricated, and then its fundamental properties were measured, although the reproducible results were not obtained.

交付決定額

（金額単位：円）

|        | 直接経費       | 間接経費       | 合計         |
|--------|------------|------------|------------|
| 2007年度 | 23,100,000 | 6,930,000  | 30,030,000 |
| 2008年度 | 6,400,000  | 1,920,000  | 8,320,000  |
| 2009年度 | 4,700,000  | 1,410,000  | 6,110,000  |
| 2010年度 | 4,700,000  | 1,410,000  | 6,110,000  |
| 総計     | 38,900,000 | 11,670,000 | 50,570,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：ナノ電池、ナノシート、層状酸化物、層状水酸化物、酸化グラフェン、水酸化ニッケル、酸化亜鉛

## 1. 研究開始当初の背景

ナノシートは二次元平面を持つ単結晶からなるナノ材料の一つである。この材料をナノパーツとして層間に様々な金属イオン、分子や錯体をインターカレートしながら層状物質を作製することが可能である。この場合、2種類の電気化学活性種で異なる電位を持ち、かつ層状体であるならば、ナノレベルの厚さを持つナノ電池の作製が可能となる。そのようなナノ層状電池は、将来の電池開発に大きな進展をもたらすことが予想される。そ

の開発のためには、まず新ナノシートの合成や、目的とする層状体の構築が必須である。

## 2. 研究の目的

酸化還元電位の異なる電気化学反応を有する2種類のナノシートあるいはナノシートにインターカレートした電気化学活性種を用いると、約数10nmの厚さの電池を原理的に構築することができる。さらに1セルを直列につなぐことができれば、非常に高い起電力を持つ電池となることができる。本研究

では、これをある程度達成できることを目的としてその基礎的研究を行うものである。その研究計画として以下のようなマイルストーンをおいて研究を進める。

(1) 酸化還元電位の異なる新ナノシートあるいは電気化学活性種がインターカレートした層状体を合成する。

(2) それらの電気化学特性を評価する。

(3) それらを組み合わせてナノ電池を構築する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 新ナノシートと新層状体の合成

導電性の高いナノシートとして、酸化亜鉛ナノシート、酸化グラフェンナノシート、水酸化ニッケルナノシート、窒素ドーピングした酸化ニオブナノシートを合成した。

##### ①酸化亜鉛ナノシート

亜鉛イオンを有する水溶液にドデシル硫酸(SD)イオンを混合するとSDイオンが層間に入った層状体が構築し、これらを剥離することでナノシートを得た。これらの電気化学特性を評価した。

##### ②酸化グラフェンナノシートの合成

グラファイトを過マンガン酸により酸化して酸化グラファイトを得る。さらにこれらを水に分散すると容易にナノシートとして分散する。これに光照射すると酸化グラフェンナノシートが還元した導電性の高いナノシートが得られた。

##### ③水酸化ニッケルナノシートの合成

ニッケルイオンの入った水溶液にDSイオンを入れると層状体が得られ、これを分離してホルムアルデヒドに入れると、水酸化ニッケルナノシートが得られた。これらの電気化学特性を評価した。

##### ④窒素ドーピングした酸化ニオブナノシート

酸化ニオブナノシートをアミン系水溶液で光照射すると窒素がドーピングされる。それを長時間続けることで窒素ドーピング量の多い酸化ニオブナノシートを作製することができた。窒素ドーピングで可視光応答をすることがわかった。

#### (2) 電気化学特性評価

各種ナノシートを伝導性の高い電極上にスピコート法、LBL法、そして泳動法により薄膜として作製し、その電気化学特性を評価した。また層間に電気化学活性の高い金属イオン、錯体、分子などをインターカレートした場合の電気化学特性を評価した。

#### (3) ナノ電池の構築

電気化学反応をする異なった電位を持つナノシートや層間に異なる電位を持つ電気化学活性種を交互積層法により積層し、その電池特性を評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) 新ナノシートと新層状体の合成

##### ①酸化亜鉛ナノシート

上記に示した合成方法により、DSイオンを層間に含む酸化亜鉛層状体を合成することに成功した。電気化学的に還元することによってもこの層状体を合成することができた。TEMや電子線回折により宿主層は酸化亜鉛からなっていることが判明した。一方単なる水溶液から作られた薄膜の宿主層は水酸化亜鉛から成り立っていた。酸化亜鉛からなっている層状体をアミド系溶液によって剥離することに成功し、結局酸化亜鉛ナノシートを得ることができた。

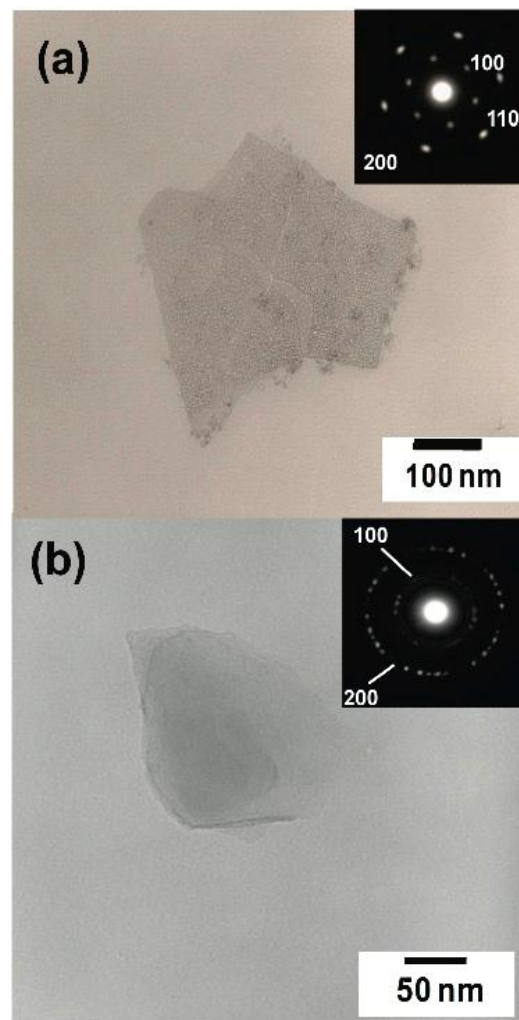


図 1. (a) 酸化亜鉛と (b) 水酸化亜鉛ナノシートの SAED パターン (差込図) と TEM 像。

##### ②酸化グラフェンナノシートの合成

酸化グラファイトを水に分散させること

で酸化グラフェンナノシートを得て、さらにそれを電気泳動法によって薄膜とし、これに光照射した。その結果、光還元が進行し、伝導性が5桁程度向上した。この方法によって、光パターニングが可能になり、結果として導電性膜が得られることになった。導電性の測定には、C-AFMや楕形電極を利用した。

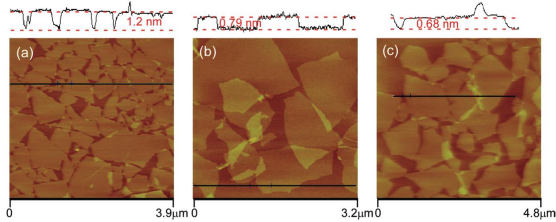


図 2. 酸化グラフェンシングルナノシート(3 サンプル)のAFM像: (a) 酸化グラフェンナノシート、(b) 水素中での2時間の光還元後、そして(c) 5時間の光還元後。ナノシート(a)、(b)、(c)はそれぞれ約1.2nm、0.7 nm、0.7 nmの厚さ。

### ③水酸化ニッケルナノシートの合成

上記の方法で作成したDSイオン含有の水酸化ニッケル層状体をアミド系水溶液で剥離し、ホスト層の六角板状の水酸化ニッケルナノシートを得た。その構造については、TEMや電子線回折によって確かめた。

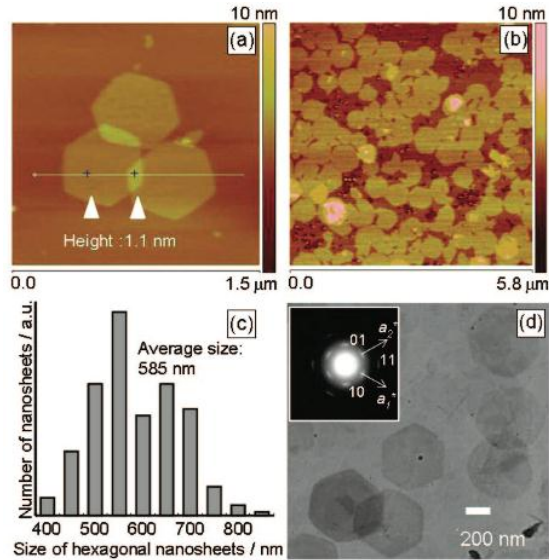


図 3. 六角板上の水酸化ニッケルナノシートの(a, b) AFM像。(a)局所、(b)広範囲、(c) 粒度分布データ、(d) SAEDパターンとTEM像。

### ④窒素ドーピングした酸化ニオブナノシート

光照射時間を長くすると窒素ドーピングが進行し、可視光応答が大きくなった。窒素がドーピングされていることはXPSによって確かめた。このナノシートは水分解光触媒としても作動することが判明した。

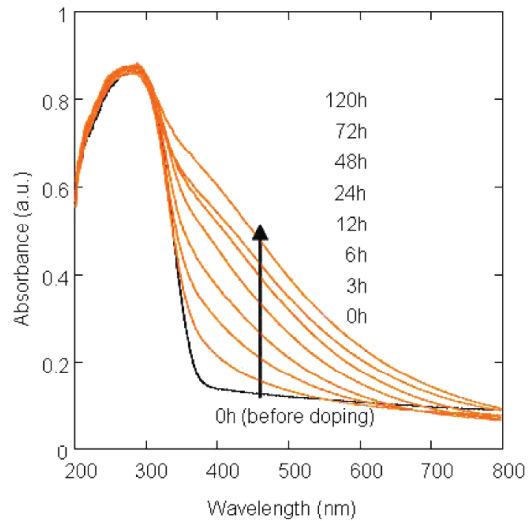


図 4. 白金を添加して再積層した窒素ドーピング酸化ニオブナノシートサンプルのUV-vis吸収スペクトル。可視光度が光照射時間の増加につれて上昇している。

### (2) 電気化学特性評価

電気化学活性を示したナノシートとしては、層間に銀イオンを持つ酸化グラフェンからなる層状体、酸化亜鉛層状体、さらには水酸化ニッケルナノシートだけであったので、これらについていかに記述する。

#### ①酸化亜鉛ナノシートの電気化学反応

酸化亜鉛ナノシートについては、通常の電気化学反応は生じなかったが、光応答性のある光電気化学反応を示した。その立ち上がり電位は水素の平衡電位より卑であり、通常の酸化亜鉛の半導体電極と同じ挙動となった。

#### ②酸化グラフェン層間の銀イオン電気化学反応

酸化グラフェンナノシートと銀イオンを交互に積層させ、層間に銀イオンを含む層状体を構築した。これは、電気化学的に活性であり、層間で銀イオンを銀粒子の電気化学反応を示した。特に反応はシャープであり、層間に銀原子が生成したと判定された。

#### ③水酸化ニッケルナノシートの電気化学反応

水酸化ニッケルの電気化学反応をアルカリ性水溶液中で観察した。その結果、一般的な水酸化ニッケルの電気化学反応とほぼ同じであった。酸化還元を数回繰り返すと、ナノシートの破壊が生じた。

### (3) ナノ電池の構築

上記の電気化学反応から、水酸化ニッケルと層間に銀イオンを持つ酸化グラフェンをLB法で作製した。両極に金などを蒸着し、電池を構成した。これを溶液の中に入れて、電池として作動できるか試験した。その結果、初

めのサイクルだけ電池として作動したが、その再現性は得られなかった。その理由の第一は、層状体の中でそれぞれの膜がショートしてしまうためであると考えられた。結局、層状体を作るためのさらなる方法の改善が求められる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ① Neval Yilmaz, Shintaro Ida, and Yasumichi Matsumoto, “Electrical conductivities of nanosheets studied by conductive atomic force microscopy”, *Materials Chemistry and Physics*, 116巻、1号、62-66頁、2009年、査読有り
- ② Yasumichi Matsumoto, Michio Koinuma, (以下3名、伊田5番目), “N Doping of Oxide Nanosheets”, *Journal of the American Chemical Society*, 131巻、19号、6644-6645頁、2009年、査読有り
- ③ Ozge Altuntasoglu, (以下4名、伊田3番目、松本5番目), “Characterization of self-assembled films of NiGa layered double hydroxide nanosheets and their electrochemical properties”, *Journal of Solid State Chemistry*, 181巻、12号、3257-3263頁、2008年、査読有り
- ④ Shintaro Ida (以下3名、鯉沼3番目、松本4番目), “Synthesis of Hexagonal Nickel Hydroxide Nanosheets by Exfoliation of Layered Nickel Hydroxide Intercalated with Dodecyl Sulfate Ions”, *Journal of the American Chemical Society*, 130巻、43号、14038-14039頁、2008年、査読有り
- ⑤ Yasumichi Matsumoto, Shintaro Ida, and Taishi Inoue, “Photodeposition of Metal and Metal Oxide at the  $TiO_x$  Nanosheet to Observe the Photocatalytic Active Site”, *Journal of Physical Chemistry C*, 112巻、31号、11614-11616頁、2008年、査読有り

[学会発表] (計14件)

- ① 松田祐貴、「水酸化ニッケルナノシートの作製とその電気化学特性」、熊本大学-長崎大学連携ナノ物質拠点研究シンポジウム、平成21年12月18日、熊本県熊本市、熊本大学工学部百周年記念館
- ② Yuki Matsuda, “Synthesis and

electrochemical properties of hexagonal nickel hydroxide nanosheets”, *The Third International Student Conference on Advanced Science and Technologies (ICAST) Seoul 2009*, 平成21年12月12日、大韓民国ソウル特別市、梨花女子大学校

- ③ 松田祐貴、「水酸化ニッケルナノシートの作製とその電気化学特性」、第16回九州夏期セラミックス研究会、平成21年8月26日、宮崎県宮崎市、宮崎観光ホテル
- ④ 松田祐貴、「水酸化ニッケルナノシートの作製とその電気化学特性」、第46回化学関連支部合同九州大会、平成21年7月11日、福岡県北九州市小倉北区、北九州国際会議場
- ⑤ 松本泰道、「酸化物ナノシートの可能性(招待講演)」、日本化学会新領域研究グループ「低次元無機-有機複合系の光化学」第2回研究講演会、平成21年7月10日、東京都千代田区外神田、秋葉原ダイビル
- ⑥ 鯉沼陸央、「溶液反応によるニオブ酸化物とチタン酸化物の窒素ドーピングによる可視応答性の付与」、電気化学会第76回大会、平成21年3月31日、京都府京都市左京区、京都大学吉田キャンパス
- ⑦ 伊田進太郎、「層状水酸化物の剥離反応による水酸化ニッケルナノシートの合成と電気化学特性」、電気化学会第76回大会、平成21年3月30日、京都府京都市左京区、京都大学吉田キャンパス
- ⑧ 伊田進太郎、「Ni, Mn含有層状複水酸化物ナノシートの作製と電気化学特性」、第45回化学関連支部合同九州大会、平成20年7月5日、福岡県北九州市小倉北区、北九州国際会議場
- ⑨ 伊田進太郎、「チタン酸化物ナノシートの光触媒能を利用した銀の析出の観察」、第45回化学関連支部合同九州大会、平成20年7月5日、福岡県北九州市小倉北区、北九州国際会議場
- ⑩ 志賀大祐、「Ni, Mn含有層状複水酸化物ナノシートの作製と電気化学特性」、日本化学会第88春季年会(2008)、平成20年3月27日、東京都豊島区西池袋、立教大学池袋キャンパス
- ⑪ Daisuke Shiga, “Preparation and Electrochemical Characteristics of Ni-Mn Layered Double Hydroxide Nanosheets”, *The First International Student Conference on Advanced Science and Technologies (ICAST) Kumamoto 2008*, 平成20年3月14日、熊本県熊本市、熊本大学工学部百周年記念館
- ⑫ Daisuke Shiga, “Preparation and Characterization of Novel Ni-Mn Layered Double Hydroxide (LDH)

Nanosheets”, 5th International Forum on New Wave in Supramolecular Chemistry and Superstructured Materials

“Fabrication and Application of Nanoparticles”,

平成 19 年 11 月 22 日、熊本県熊本市、熊本大学工学部百周年記念館

- ⑬ アルツンタシヨグル・オズゲ、  
“Hydrothermal Synthesis and Properties of Magnesium-Gallium Layered Double Hydroxides”、第 44 回化学関連支部合同九州大会、平成 19 年 7 月 7 日、福岡県北九州市小倉北区、北九州国際会議場
- ⑭ 志賀大祐、「遷移金属をホスト層に含む層状複水酸化物の合成と評価」、第 44 回化学関連支部合同九州大会、平成 19 年 7 月 7 日、福岡県北九州市小倉北区、北九州国際会議場

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松本 泰道 (MATSUMOTO YASUMICHI)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・教授  
研究者番号：80114172

### (2) 研究分担者

鯉沼 陸央 (KOINUMA MICHIO)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・講師  
研究者番号：70284742  
(H20-H22：連携研究者)

伊田 進太郎 (IDA SHINTARO)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・助教  
研究者番号：70404324  
(H20-H21：連携研究者)

### (3) 連携研究者

なし

### (4) 研究協力者

井澤 一欽 (IZAWA KAZUYOSHI) (H19)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・学生  
ウナー・ウグー (UNAL UGUR) (H19)  
日本学術振興会・外国人特別研究員  
朝位 昇平 (ASAI SYOHEI) (H19)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・学生  
井上 太嗣 (INOUE TAISHI) (H19-H20)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・学生  
緒方 盟子 (OGATA CHIKAKO) (H19-H20)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・学生  
志賀 大祐 (SHIGA DAISUKE) (H19-H20)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・学生  
アルツンタシヨグル・オズゲ  
(ALTUNTASOGLU OZGE) (H19-H22)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・学生  
松田 祐貴 (MATSUDA YUKI) (H21-H22)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・学生  
渡辺 裕祐 (WATANABE YUSUKE) (H22)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・学生